

4-22804/A



(4) 後記号なし
(特許法第58条ただし書の規定による特許出願)

昭和49年 6月 13日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称

新しい反応性のアンスラキノン染料の製造法。

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

3

3. 発明者

住所 埼玉県与野市上落合1039
氏名 シロサキ トシタケ (ほか1名)

4. 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目2番1号
(408) 日本化学株式会社
氏名 代表者 取締役社長 近藤 潤三

5. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目2番1号
日本化学株式会社内 TEL(216)0461
氏名 (6126) 弁理士 竹田 和彦

6. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通
- (2) 願書原本 1 通
- (3) 委任状 1 通

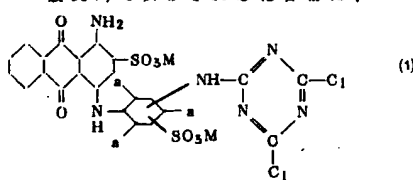
明 細 書

1. 発明の名称

新しい反応性のアンスラキノン染料の製造法。

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(1)で表わされる化合物に、



(式中、aはHまたはCH₃-を表わし、一つのaがHのときは他のaはいずれもHであり、一つのaがCH₃-のときは、他のaはいずれもCH₃-であり、MはH又はアルカリ金属を表わす。)

一般式(2)の化合物



① 日本国特許庁
公開特許公報

①特開昭 50-157422

④公開日 昭50.(1975) 12.19

②特願昭 49-66564

②出願日 昭49.(1974) 6.13

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6859 47
6859 47
6258 47

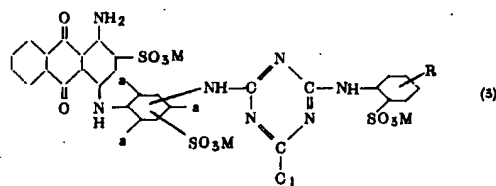
⑤日本分類

23 F0
23 F1
23 A0

⑤ Int. Cl?

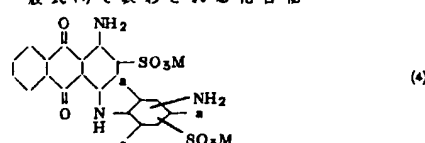
C09B 11/30
C09B 62/06

(式中、Rは1の位置の-SO₃Mに対して3または4位の-NHCOOB_r=CH₂か-NHCOCHB_rCH₂B_rを表わし、Mは前に述べたと同じ意味を表わす。)を縮合させることを特徴とする一般式(3)で表わされる化合物の製法。



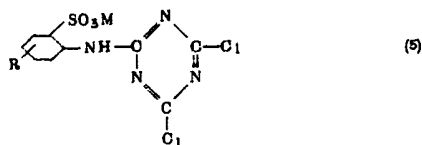
(式中、a、M及びRは前に述べたと同じ意味を表わす。)

2. 一般式(4)で表わされる化合物



(式中、a及びMは前に述べたと同じ意味を表わす。)

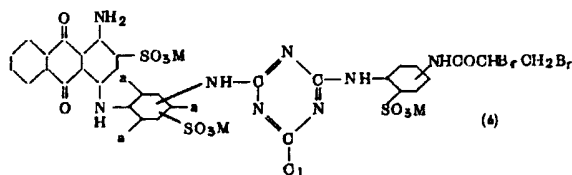
に一般式(5)で表わされる化合物



(式中、R及びMは前に述べたと同じ意味を表わす。)

を縮合させることを特徴とする一般式(5)で表わされる化合物の製法。

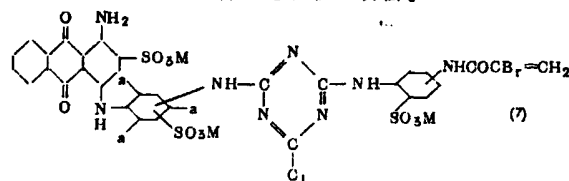
3. 一般式(4)で表わされる化合物に



(式中、a及びMは前に述べたと同じ意味を表わし、-NHCOCHBrCH2Brは1の位置の-SO3Hに対し3又は4位にある。)

アルカリを作用させ脱臭化水素を行うことを特

徴とする一般式(7)の化合物の製法。

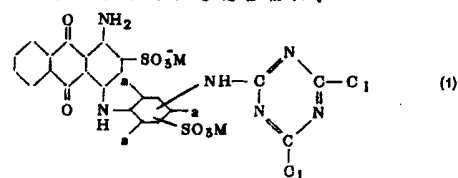


(式中、a及びMは前に述べたと同じ意味を表わし、-NHCOCHBrCH2Brは1の位置の-SO3Hに対し3又は4位にある。)

3. 発明の詳細な説明

本発明の第1の発明は、

一般式(1)で表わされる化合物に、



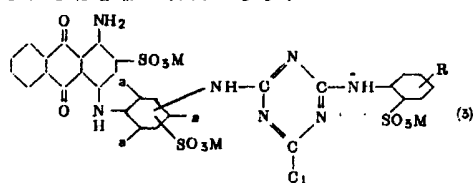
(式中、aはHまたはCH3-を表わし、一つのaがHのときは他のaはいずれもHであり、一つのaがCH3-のときは、他のaはいずれもCH3-

であり、MはH又はアルカリ金属を表わす。)

一般式(2)の化合物



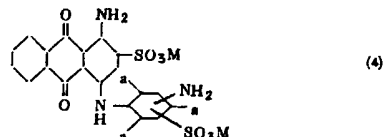
(式中、Rは1の位置の-SO3Hに対して3または4位の-NHCOCHBrCH2Brが-NHCOCHBrCH2Brを表わし、Mは前に述べたと同じ意味を表わす。)を縮合させることを特徴とする一般式(3)で表わされる化合物の製法であり、



(式中、a、M及びRは前に述べたと同じ意味を表わす。)

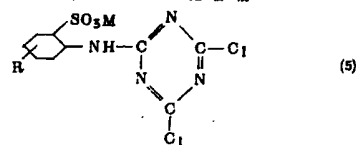
本発明の第2の発明は、

一般式(4)で表わされる化合物



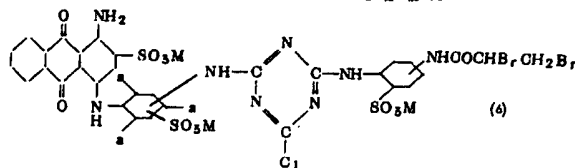
(式中、a及びMは前に述べたと同じ意味を表わす。)

に一般式(5)で表わされる化合物



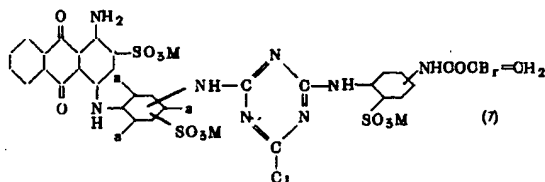
(式中、R及びMは前に述べたと同じ意味を表わす。)

を縮合させることを特徴とする一般式(5)で表わされる化合物の製法であり、本発明の第3の発明は、一般式(4)で表わされる化合物に



(式中、 a 及び M は前に述べたと同じ意味を表わし、 $-NHCOCHBrCH_2Br$ は 1 の位置の $-SO_3M$ に対し 3 または 4 の位置にある。)

アルカリを作用させ脱臭化水素を行なうことを特徴とする一般式(7)の化合物の製法である。



(式中、 a 及び M は前に述べたと同じ意味を表わし、 $-NHCOCHBrCH_2Br$ は 1 の位置の $-SO_3M$ に対し 3 または 4 の位置にある。)

本発明の第 1 ~ 3 の発明の方法は公知の類似の方法に準じて行うことができ、好ましくは第 1 の発明においては一般式(1)の化合物と一般式(2)の化合物を水溶液中で pH 4 ~ 7 温度 50 ~ 50°C で縮合させ、第 2 の発明においては一般式(4)の化合物に一般式(5)の化合物を水溶液中で pH 4 ~ 7 温度 25 ~ 40°C で縮合させ、この

に分散させた液に一般式(2)の化合物の水溶液を 10 ~ 20°C の液温で、弱酸性から中性の pH で反応させ得ることができる。

本発明の染料は新規な青色の反応性染料であり各種の繊維状物質の染色、なつ染に使用でき、日光に曝す鮮明な青色に染めることが出来る。例えば、堅牢含有繊維、特に羊毛を弱い酸性浴から染色するのに適している。またセルローズ性物質例えば再生セルローズ、麻、特に木綿の染色、なつ染に優れた染色性を示す。

染色、なつ染された繊維は優れた耐光性と湿潤堅牢度をしめし、特に高い染着率と鮮明度に顕著な特徴を有する。

次に実施例をもつて、本発明を詳細に説明する。実施例中、部およびパーセントは、重量部および重量多を表わす。

実施例 1.

アセトン 120 部に溶かしたシアマルクロライド 19.5 部を水 100 部に注入する。この中に式(8)の化合物 53.2 部を水 500 部に中性に

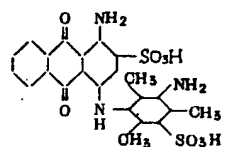
特開 昭 50-157422(3)

ようにして得られた一般式(9)の化合物の水溶液に塩化ナトリウム又は塩化カリウムを液量の 10 ~ 20 多加え、染料を析出させ分別し 50 ~ 80°C で減圧乾燥させると目的の染料が得られる。第 3 の発明においては一般式(4)で表わされる化合物に水酸化ナトリウムのようなアルカリを処理することにより好ましくは pH 10 ~ 12 の範囲で脱臭化水素を行くと一般式(7)で表わされる目的の染料が得られる。

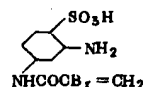
ここで一般式(2)で表わされる化合物は、次のようにして製造できる。メタフェニレンジアミンスルホン酸またはパラフェニレンジアミンスルホン酸の水溶液に冷却下 α -ブロムアクリル酸クロライドまたは α 、 β -ジブロムプロピオン酸クロライドを反応させるかあるいは α 、 β -ジブロムプロピオン酸クロライドを反応させて得られた R が $-NHCOCHBrCH_2Br$ の式(2)の化合物にアルカリを作用させ脱臭化水素を行つて、 R を $-NHCOCHBrCH_2Br$ としてもよい。

一般式(9)の化合物は、シアマルクロライドを水

溶解した水溶液を滴下する。

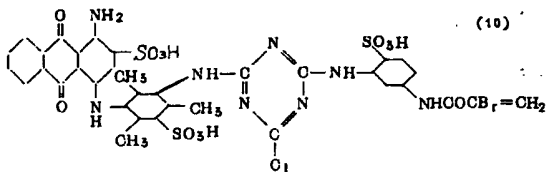


この間は、反応液の温度を 0 ~ 5°C に保ち、また 10 多炭酸ナトリウム水溶液を同時に滴下し pH が 4 ~ 6 に維持されるようにする。滴下が終了したら少しの間攪拌し、式(9)



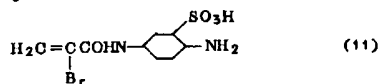
の化合物 35.8 部を水 400 部に中性に溶かした溶液を加え 2 時間をかけ 45°C に昇温する。

pH が 4 ~ 7 を保つように 10 多炭酸ナトリウム水溶液を滴下しつつ、この温度で 8 時間攪拌する。冷却してから塩化加里を液量の 10 多加え、染料を析出させ分別する。60 ~ 70°C で減圧で乾燥すると 110 部の染料が得られ、この染料は遊離酸の形で式(10)



で表わされる。このようにして得られた染料は羊毛を藍灰色に染めることができる。

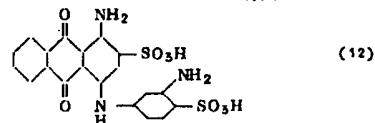
式(9)で表わされる化合物の代りに式(11)で表わされる



化合物を使つて同様に合成した染料も式(10)の染料と殆ど同じ染色性を有する。

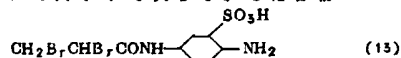
実施例 2.

式(12)で表わされる化合物 4.8.9 部と



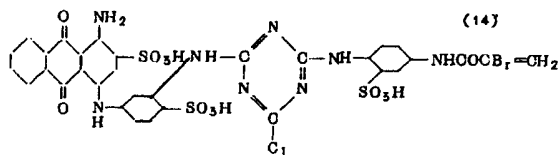
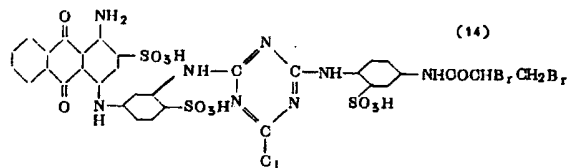
シアムクロライド 19.5 部を実施例 1 の方法に従つて反応させる。

次いで式(13)で表わされる化合物 4.4.2 部



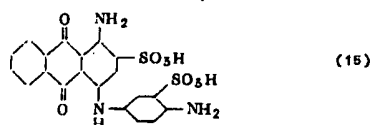
の懸濁液を加え温度 45 ~ 50 °C pH 5 ~ 7 で 5 時間反応させると遊離酸の形で式(14)で表わされる染料が得られるが、この染料は、繊維を青色に染めることができる。

式(14)の染料の水溶液に 10 ~ 20 °C で 1.0 多水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、3.0 分間 pH を 1.0 ~ 1.2 に保つと脱臭化水素が起き式(14)' の染料が得られるがこのようにして得られた染料も殆ど(14)の染料と同じ染色性をしめす。



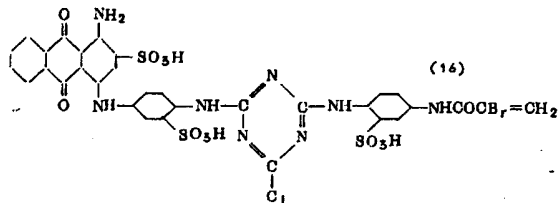
実施例 3.

シアムクロライド 19.3 部を氷水 100 部に懸濁させた中に式(11)の化合物 3.2.1 部を含む水溶液 40.0 部を注入し 0 ~ 5 °C pH 4 ~ 7 で縮合する。次いで式(15)



の化合物 4.8.9 部からなる水溶液 50.0 部を加え 30 ~ 35 °C pH 4 ~ 7 で 5 時間攪拌し、反応を完結する。

得られた染料は遊離酸の形で式(16)で表わされ実施例 2 によつて得られる染料



よりは、羊毛を緑色の青色に染めることができる。

使用例

実施例 1 の染料 1.0 部を 4.0 多酢酸 5.0 部、硫酸ナトリウム 2.0 部、均染剤 1.0 部を含む水溶液 100.0 部に溶解する。この染液中に羊毛糸 30 部を入れ 4.5 分を要して沸点に上げこの温度で 1 時間染色を行つと染料は殆ど全量羊毛に固着する。羊毛を洗い乾燥すると青色の染色物が得

られる。染色物は、日光堅牢度、湿潤堅牢度に
優れ、極めて鮮明な色調をしめす。

7. 前記以外の発明者

特明 昭50-157422(5)

住 所 埼玉県大宮市大谷^{オオミヤ オオタニ}1750-2-404

特許出願人 日本化薬株式会社

氏 名 ヤマダ ケイ シロ

THIS PAGE BLANK (USPTO)